

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/003287

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0010827
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 February 2005 (08.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2004-0010827
Application Number

출원년월일 : 2004년 02월 18일
Date of Application
FEB 18, 2004

출원인 : 학교법인 서강대학교
Applicant(s) SOGANG UNIVERSITY CORPORATION



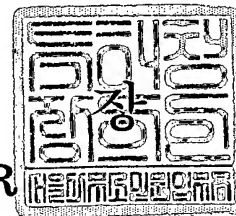
2004 년 12 월 15 일

특

허

청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2004.02.18
【발명의 명칭】 기공형성용 템플레이트로 유용한 사이클로덱스트린 유도체와 이를 이용하여 제조된 저유전체
【발명의 영문명칭】 Cyclodextrin Derivatives as Pore-forming Templates, and Low Dielectric Material Prepared by Using It
【출원인】
【명칭】 학교법인 서강대학교
【출원인코드】 2-1995-276865-1
【대리인】
【성명】 백남훈
【대리인코드】 9-1998-000256-5
【포괄위임등록번호】 2003-085764-7
【대리인】
【성명】 이학수
【대리인코드】 9-2003-000566-5
【포괄위임등록번호】 2003-085765-4
【발명자】
【성명의 국문표기】 이희우
【성명의 영문표기】 RHEE, Hee-Woo
【주민등록번호】 550426-1109112
【우편번호】 137-040
【주소】 서울특별시 서초구 반포본동 반포아파트 61동 502호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 윤도영
【성명의 영문표기】 YOON, Do Young
【주민등록번호】 470122-5100178
【우편번호】 151-057
【주소】 서울특별시 관악구 봉천7동 팩컬티 하우스 936-208
【국적】 KR

**【발명자】**

【성명의 국문표기】 차국헌
【성명의 영문표기】 CHAR,Kook Heon
【주민등록번호】 580717-1001611
【우편번호】 137-806
【주소】 서울특별시 서초구 반포4동 104-6 반포현대빌라 A동 304호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이진규
【성명의 영문표기】 LEE,Jin-Kyu
【주민등록번호】 630107-1030821
【우편번호】 151-770
【주소】 서울특별시 관악구 봉천5동 관악드림타운 143-902
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 문봉진
【성명의 영문표기】 MOON,Bongj in
【주민등록번호】 680817-1932320
【우편번호】 412-220
【주소】 경기도 고양시 덕양구 행신동 무원마을 신우아파트 704동 1408호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 민성규
【성명의 영문표기】 MIN,Sung-Kyu
【주민등록번호】 720711-1149530
【우편번호】 143-210
【주소】 서울특별시 광진구 광장동 549-1 금탑빌라 303호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박세정
【성명의 영문표기】 PARK,Se Jung
【주민등록번호】 750123-1177525

【우편번호】	151-057
【주소】	서울특별시 관악구 봉천7동 1618-9
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신재진
【성명의 영문표기】	SHIN, Jae-jin
【주민등록번호】	760319-1010716
【우편번호】	139-772
【주소】	서울특별시 노원구 공릉2동 육사아파트 722호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 백남훈 (인) 대리인 이학수 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	25 면 38,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	10 항 429,000 원
【합계】	467,000 원
【감면사유】	학교
【감면후 수수료】	233,500 원

【요약서】**【요약】**

본 발명은 기공형성용 템플레이트로 유용한 사이클로텍스트린 유도체와, 상기한 사이클로텍스트린 유도체 자체를 졸-젤 반응하여 제조한 것으로 기계적 물성이 매우 우수하고 균일하게 분포된 나노기공을 함유한 저유전 매트릭스와, 상기한 사이클로텍스트린 유도체를 기공형성제로 사용하고 여기에 통상의 유기 혹은 무기 실리케이트 전구체를 박막화하여 제조한 것으로 균일하게 분포된 나노기공을 함유하고 있고 51% 정도의 높은 공극률과 1.6 정도의 낮은 유전율을 갖는 초저유전막에 관한 것이다.

【대표도】

도 2

【색인어】

초저유전 물질, 기공형성용 사이클로텍스트린, 실리케이트 저유전 매트릭스, 공극률, 유전율, 졸-젤 반응

【명세서】

【발명의 명칭】

기공형성용 템플레이트로 유용한 사이클로덱스트린 유도체와 이를 이용하여 제조된 저유전체 {Cyclodextrin Derivatives as Pore-forming Templates, and Low Dielectric Material Prepared by Using It}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 합성예에서 제조한 헵타키스 {2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- β -사이클로덱스트린} (TESCD)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 1(TESCD/MSSQ), 비교예 1(TABCD/MSSQ) 및 비교예 2(tCD/CSSQ)에서 제조된 각각의 박막에 있어, 기공형성용 템플레이트의 함량에 따른 굴절률 변화를 보여주는 그래프이다.

도 3은 실시예 1(TESCD/MSSQ), 비교예 1(TABCD/MSSQ) 및 비교예 2(tCD/CSSQ)에서 제조된 각각의 박막에 있어, 기공형성용 템플레이트의 함량에 따른 공극률 변화를 보여주는 그래프이다.

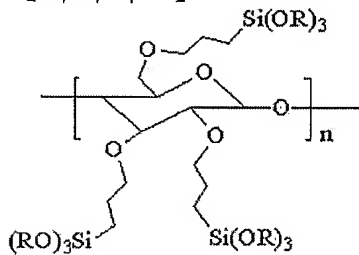
【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 본 발명은 기공형성용 템플레이트로 유용한 다음 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체와, 상기한 사이클로텍스트린 유도체 자체를 졸-겔 반응하여 제조한 것으로 기계적 물성이 매우 우수하고 균일하게 분포된 나노기공을 함유한 저유전 매트릭스와, 상기한 사이클로텍스트린 유도체를 기공형성제로 사용하고 여기에 통상의 유기 혹은 무기 실리케이트 전구체를 블렌딩한 후 및 고온 열처리를 수행하여 제조한 것으로 균일하게 분포된 나노기공을 함유하고 있고 51% 정도의 높은 공극률과 1.6 정도의 낮은 유전율을 갖는 초저유전막에 관한 것이다.

<5> 【화학식 1】



<6> 상기 화학식 1에서, R은 서로 같거나 다른 것으로서 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고; n은 6 ~ 12의 정수를 나타낸다.

<7> 최근 반도체 분야에서의 고집적화 및 고속화가 요구됨에 따라 최소 선폴이 급속하게 줄어들고 있다. 현재 집적도가 높고 성능이 우수한 반도체 소자로 알려져 있는 알루미늄 배선물질과 층간 절연막으로 실리콘 산화막(SiO_2 , $k=4.0$) 또는 불소치환된 실리콘 산화막($k=3.5$)를 사용한 저유전막의 경우, 배선물질의 저항(resistance, R)과 층간 절연막의 정전용량

(capacitance, C)의 곱으로 표시되는 RC 딜레이에 의한 신호지연과, 누화(crosstalk)에 의한 잡음 및 전력소모가 아주 심각한 수준에 이르고 있다.

<8> 이에, 금속 배선의 저항을 줄이기 위해 기존의 알루미늄 배선 대신에 구리 배선으로 대체 사용하고, 절연 재료로서는 보다 유전율이 낮은 초저유전 재료의 개발이 시급히 요구되고 있다.

<9> 이와 관련하여, 열적으로 불안정한 유기물질을 저유전 무기 매트릭스와 혼합한 다음 졸-겔 반응 및 고온 열처리를 통하여 최종적으로 유전율이 1.0인 공기를 무기 매트릭스 내에 도입하는 방법이 시도되어지고 있다. 이때 중요한 것은 기공을 함유한 매트릭스의 기계적 및 유전특성이 우수하며 동시에 기공의 크기가 매우 작고 닫힌 기공구조를 갖고 있어야 한다는 것이다. 따라서 현재 이와 관련하여 전 세계적인 연구방향은 크게 저유전 매트릭스 자체의 기계적 특성을 높이는 것과 수 나노 정도의 작은 기공크기 및 닫힌 기공구조를 갖게 하는 매트릭스와 상용성이 우수한 나노입자 제조로 분류될 수 있다.

<10> 기존에 사용했던 포라젠으로서는 하이퍼브랜치드 폴리에스터 [C. Nguyen, C.J. Hawker, R.D. Miller and J.L. Hedrick, *Macromolecules*, 33, 4281 (2000)], 에틸렌-프로필렌-에틸렌 트리 블록 공중합체(pluonics™) [S. Yang, P.A. Mirau, E.K. Lin, H.J. Lee and D.W. Gidley, *Chem. Mater.*, 13, 2762 (2001)], 폴리메틸메타아크릴레이트-*N,N*-다이메틸아미노에틸 메타아크릴레이트 공중합체 [Q.R. Huang, W. Volksen, E. Huang, M. Toney and R.D. Miller, *Chem. Mater.*, 14(9), 3676 (2002)] 등이 있다. 상기 포라젠을 이용하여 2.0 이하의 유전율을 갖는 나노기공 초저유전 물질을 제조하였다고 보고된 바도 있다.

<11> 그러나, 상기 포라젠을 이용한 초저유전 막을 제조함에 있어, 포라젠의 함량이 적은 경우에 있어서는 무기 매트릭스와의 상용성이 우수하여 기공의 크기가 작고 그 분포도가 매우 균

일한 반면, 상기 포라젠의 함량이 증가할수록 무기 매트릭스와의 상용성 감소로 인한 포라젠 도메인끼리의 뭉침현상이 일어나게 되어 기공의 크기 및 분포도가 증가하게 되며, 생성된 기공이 서로 연결되는 구조를 갖기 때문에 매트릭스의 기계적 강도 및 공정 신뢰성 측면에서 심각한 문제점이 발생된다.

<12> 따라서, 이러한 문제점을 보완하기 위해서 무기 매트릭스와의 상용성이 우수하고 나노크기를 갖는 유기입자 자체를 템플레이트로 사용하는 연구가 진행되고 있으며, 그 대표적인 물질 중의 하나로서는 3차원 원통형 구조를 갖는 사이클로텍스트린을 들 수 있다. 상기 사이클로텍스트린은 입자자체의 크기가 약 1.4~1.7 nm 정도로 매우 작고 200 °C 이상의 높은 녹는점을 가지며 말단에 다양한 관능기를 부여할 수 있기 때문에 매트릭스와의 상용성 조절 측면에 있어서 매우 유리하다고 할 수 있다. 그 예로서, 헵타키스[(2,3,6-트리-*O*-메틸)- β -사이클로텍스트린]을 사이클릭실세스퀴옥산(CSSQ) 매트릭스와 혼합하여 제조한 저유전막은, 사이클로텍스트린의 함량이 약 40% 정도까지 기공의 크기가 벌크 상태의 것과 거의 유사하며, 또한 닫힌 기공구조를 갖는다고 보고된 바도 있다 [J.H. Yim, Y.Y. Lyu, H.D. Jeong, S.K. Mah, J.G. Park and D.W. Gidley, *Adv. Funct. Mater.*, 13(5) (2003), 한국특허공개 제2002-75720호]. 그러나, 상기 사이클로텍스트린은 실리케이트 전구체와의 상용성이 저조한 관계로 우수한 공극률 및 유전특성을 나타내지 못하였다. 이와 관련하여 본 발명자들은 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체와의 상용성이 우수한 트리아세틸사이클로텍스트린을 템플레이트로 선택 사용하여 60% 정도의 최대 공극률 및 약 1.5 정도의 낮은 유전율을 갖는 초저유전막을 제조한 바 있다. [한국특허출원 제2003-86244호]

<13> 한편, 무기 저유전 매트릭스 내에 기공을 도입함에 따라 매트릭스의 기계적 물성이 감소하는 문제점을 보완하기 위해서는 저유전 매트릭스 자체의 기계적 특성을 증가시킬 필요가 있

다. 왜냐하면 낮은 기계적 물성을 갖는 저유전막은 화학적 기계적 평탄화 작업(chemical mechanical planarization, CMP)과 같은 격렬한 반도체공정에 노출된 경우, 낮은 기계적 강도로 인하여 박막이 쉽게 깨지기 때문이다. 이에, 본 발명자들은 폴리메틸실세스퀴옥산의 중합 모노머인 알킬트리알콕시실란에 α, ω -비스트리알콕시실릴화합물을 공중합 단량체로 첨가하여 기계적 물성이 우수하고 포라젠과의 상용성이 우수한 폴리알킬실세스퀴옥산 공중합체를 제조한 바도 있다 [한국특허공개 제2002-38540호].

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <14> 본 발명의 발명자들은 기공형성용 템플레이트로서 종래의 사이클로텍스트린 유기물질보다 실리케이트 전구체와의 상용성이 보다 더 우수한 새로운 유기 나노입자를 제조하고자 연구를 수행하였다. 그 결과 사이클로텍스트린의 알릴화 및 하이드로실릴화 반응을 통하여 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체의 나노입자를 제조하였고, 이를 기공형성용 템플레이트로 적용하게 되면 공극률 및 유전특성이 매우 우수하고 기공크기가 매우 작은 저유전체를 제조할 수 있음을 알게됨으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- <15> 따라서, 본 발명은 기공형성용 템플레이트로 유용한 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체의 나노입자를 제공하는데 그 목적이 있다.
- <16> 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체의 나노입자 자체내 졸-겔 반응을 수행하여 제조된 기계적 물성이 우수하고 나노기공을 함유한 저유전 매트릭스를 제공하는데 다른 목적이 있다.

<17> 또한, 본 발명은 유기 혹은 무기 실리케이트 전구체에 기공형성용 템플레이트로서 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로덱스트린 유도체의 나노입자가 함유되어 있는 초저유전성 조성물을 제공하는데 다른 목적이 있다.

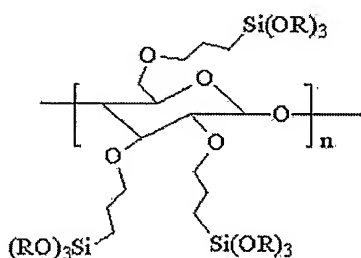
<18> 또한, 본 발명은 상기한 초저유전성 조성물을 기판 위에 코팅하여 졸-겔 반응 및 고온 열처리하여 제조된 초저유전막을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<19> 본 발명은 기공형성용 템플레이트로 유용한 다음 화학식 1로 표시되는 사이클로덱스트린 유도체 나노입자와 이를 이용하여 제조된 저유전체를 그 특징으로 한다.

<20> [화학식 1]

<21>



<22> 상기 화학식 1에서, R은 서로 같거나 다른 것으로서 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고; n은 6 ~ 12의 정수를 나타낸다.

<23> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

<24> 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로덱스트린 유도체는 분자 구조상 알콕시실란기를 포함하는 구조를 이루고 있어 자체내 졸-겔 반응에 의하여 저유전 매트릭스로 사용

될 수 있고, 또한 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체는 실리케이트와의 상용성이 우수하므로 기공형성용 템플레이트로서 기존에 매트릭스로 통상적으로 사용되어온 유기 혹은 무기 실리케이트 전구체에 모두 적용될 수 있고, 특히 실란을 함량이 적은 폴리메틸실세스퀴옥산(MSSQ) 전구체에 적용되어서도 우수한 공극률 및 유전특성을 나타내는 우수성을 가지고 있다.

<25> 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체를 구체적으로 예시하면, 헥사키스{2,3,6-트리-O-(3-트리메톡시실릴프로필)- α -사이클로텍스트린}, 헥사키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- α -사이클로텍스트린}, 헵타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리메톡시실릴프로필)- β -사이클로텍스트린}, 헵타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- β -사이클로텍스트린}, 옥타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리메톡시실릴프로필)- γ -사이클로텍스트린}, 옥타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- γ -사이클로텍스트린} 등이 포함될 수 있다.

<26> 상기 화학식 1로 표시되는 유도체에 있어, 특히 바람직하기로는 실리케이트 전구체와의 상용성 및 기공크기를 고려할 때, n은 6 내지 8의 정수이고, R은 메틸기 또는 에틸기인 경우이다.

<27> 한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체는 말단 부분에 알콕시실란기를 포함하고 있으므로 자체내 졸-젤 반응이 가능하다. 따라서 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체의 나노입자를 졸-젤 반응하여 제조된 저유전 실리케이트 매트릭스를 포함하며, 제조된 저유전 매트릭스는 통상의 박막화 방법 예를 들면, 기판 위에 스핀 코팅한 후에 고온 열처리하는 방법을 통하여 저유전막으로 제조할 수도 있다. 이에 대하여 보다 구체적으로 설명하면, 먼저 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍

스트린 유도체를 테트라하이드로푸란 등의 유기용매에 약 3 ~ 20 중량%로 녹이고, 여기에 소량의 물 및 HCl 촉매를 적가한 다음 0 °C에서 졸-젤 반응을 약 2 ~ 4 시간 실시한다. 반응 후의 촉매제거를 위해서는, 반응용액에 디에틸에테르와 물을 첨가하여 혼합한 다음 증류하여 용매를 제거함으로써 실리케이트 저유전 매트릭스를 제조한다. 이렇게 제조된 실리케이트 매트릭스를 n-부틸 아세테이트 용매에 10 ~ 50 중량%로 녹인 후, 기판 위에 스핀코팅 및 고온 열처리를 수행하는 통상의 유전막 제조방법을 통하여 기계적 물성이 우수하고 나노기공을 함유한 실리케이트 저유전막을 제조한다.

<28> 한편, 본 발명은 통상의 유기 또는 무기 실리케이트 전구체의 매트릭스 성분과, 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체의 나노입자를 기공형성용 템플레이트로 함유하는 초저유전성 조성물을 포함한다. 본 발명의 초저유전성 조성물은 유기 또는 무기 실리케이트 전구체 및 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체의 나노입자가, 유기용매에 각각 10 ~ 40 중량%의 농도범위에서 동일 농도로 용해되어 있는 두 용액을 혼합하여 얻어진 것으로, 두 용액이 10 ~ 50 : 10 ~ 50 부피%로 혼합된 조성을 이루고 있다. 본 발명의 초저유전성 조성물을 구성함에 있어, 실리케이트 전구체에 기공형성용 템플레이트로서 함유되는 상기 화학식 1로 표시되는 나노입자는 51% 정도의 최대 공극률 및 41% 정도의 유전을 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 상기한 바대로, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 기공형성용 템플레이트는 실리케이트 매트릭스와의 상용성이 우수하므로 통상적으로 적용되는 유기 혹은 무기 실리케이트 매트릭스는 모두 적용이 가능하다.

<29> 한편, 본 발명은 상기한 초저유전성 조성물을 코팅하여 졸-젤 반응 및 고온 열처리하여 제조한 초저유전 박막을 포함한다.

<30> 본 발명에 따른 초저유전 박막의 제조방법을 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 먼저, 매트릭스 성분으로서 실리케이트 전구체와 템플레이트로서 상기 화학식 1로 표시되는 유기 나노입자를 각각 10 ~ 40 중량%의 농도 범위에서 동일 농도가 되도록 유기용매에 용해시킨 다음, 두 용액의 상대적인 부피비를 달리하여 유기-무기 혼합용액을 얻는다. 이때, 유기용매로는 노말부탄올, 노말부틸아세테이트, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸아크릴아마이드(DMA), 다이메틸설폭사이드(DMSO) 등이 포함될 수 있다. 그런 다음, 상기 유기-무기 혼합용액을 기판 위에 몇 방울 떨어뜨린 후, 2000 ~ 4000 rpm에서 20 ~ 70 초 동안 스핀코팅을 하여 박막을 제조한다. 이때, 기판으로는 일반적으로 사용되어 온 통상의 것을 사용하며, 바람직하기로는 폴리테트라플루오로에틸렌 실린지 필터(0.2 μ m)로 통과시켜 준비된 실리콘웨이퍼를 사용한다. 그런 다음, 이렇게 제조된 박막은 온도를 200 ~ 400 $^{\circ}$ C까지 증가시켜 잔류용매 제거 및 매트릭스의 실란을 말단기의 축합반응을 진행시킨 후, 350 ~ 500 $^{\circ}$ C에서 한 시간 동안 유지하여 유기물질을 제거함으로써 나노기공을 함유한 초저유전 박막을 제조하였다. 경화반응 및 유기물질 제거는 질소 분위기 하에서 실시하였으며, 승온 및 하강속도는 각각 3 $^{\circ}$ C/min로 하였다.

<31> 이상의 제조방법으로 제조된 본 발명의 초저유전 박막은 5 nm 이하의 기공이 균일하게 분포되어 있다. 또한, 본 발명의 초저유전 박막은 상기 화학식 1로 표시되는 템플레이트를 이용하여 51% 정도의 최대 공극률과 1.6 정도의 낮은 유전율을 낸다.

<32> 이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

<33> [합성예] 에톡시실란기를 함유한 사이클로덱스트린의 합성

<34> 다이메틸포름아마이드(DMF) 20 mL에 사이클로덱스트린 5.24 g을 녹인 후, 이를 다시 NaH가 용해된 DMF 용액에 서서히 주입하여 탈수소화 반응을 유도한 후, 알릴브로마이드 21 mL를 적가하여 반응을 진행시킨 다음, 용매 및 여분의 알릴브로마이드를 제거함으로써 알릴기를 함유한 사이클로덱스트린을 제조한다. 이렇게 제조된 물질은 다시 트리에톡시실란 1.8 g에 녹인 후, 플라티늄 옥사이드(platinum oxide) 촉매를 적당량 넣어주어 반응을 진행시킨 다음 용매 및 촉매제거를 통하여 최종적으로 에톡시시실란기를 갖는 사이클로덱스트린(수득율 약 80%)을 제조하였다. 또한, 상기 합성예의 방법으로 제조한 헵타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- β -사이클로덱스트린}의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 도 1에 첨부하였다.

<35> [실시예] 나노기공을 함유한 저유전막의 제조

<36> 실시예 1

<37> 매트릭스 성분로서 폴리메틸실세스퀴옥산 전구체(GR650FTM, Si-OH/Si 원자비= 9%) 또는 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체는 n-부틸 아세테이트 용매를 사용하여 20 중량% 농도로 제조하였다. 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체는 한국특허공개 제2002-38540호에 예시된 것으로, 메틸트리메톡시실란과 α , ω -비스트리메톡시실릴에탄이 9:1 몰비로 공중합된 공중합체]를 사용하였다.

<38> 나노기공 형성용 템플레이트로서 헵타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- β -사이클로덱스트린} (TESCD)는 n-부틸 아세테이트 용매를 사용하여 20 중량% 농도로 제조하였다

. 그리고, 제조된 각각의 매트릭스 용액과 템플레이트 용액의 부피비를 변화시키면서 초저유전 박막을 제조하였다.

<39> 그 제조과정은 구체적으로, 먼저 매트릭스 성분 및 템플레이트를 각각 n-부틸 아세테이트 용매에 녹인 후 혼합하여 유기-무기 혼합용액을 제조하였다. 폴리테트라플루오르(PTFE) 실린지 필터(0.2 μm)로 통과시켜 실리콘웨이퍼 위에, 상기 유기-무기 혼합용액을 몇 방울 떨어뜨린 후, 3500 rpm 속도로 50초 동안 스핀코팅을 하여 박막을 제조하였다. 이렇게 제조된 박막은 온도를 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가시켜 용매제거 및 무기 매트릭스의 축합반응을 유도한 후, 다시 430 $^{\circ}\text{C}$ 에서 한 시간 동안 열처리를 하여 최종적으로 나노기공을 함유한 초저유전 박막을 제조하였다. 경화반응 및 유기물질 제거는 질소분위기 하에서 실시하였으며, 승온 및 하강속도는 각각 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

<40> 실시예 2

<41> 상기 합성예에서 제조한 헵타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- β -사이클로텍스트린} (TESCD)를 THF에 3~20 중량%로 녹이고 소량의 물 및 HCl 촉매를 적가한 다음 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 2~4 시간동안 졸-젤 반응을 실시하였다. 반응 후의 촉매제거는 반응용액에 과량의 디에틸에테르 및 물을 첨가하여 혼합한 다음 디에틸에테르를 다시 제거함으로써 최종적으로 졸 형태의 실리카이트 매트릭스 전구체를 제조하였다.

<42> 이렇게 제조된 실리카이트 전구체를 다시 n-부틸 아세테이트 용매에 10~50 중량% 녹인 후 실시예 1의 방법과 마찬가지로 스핀코팅 및 고온 열처리를 통하여 최종적으로 기계적 물성이 우수하고 나노기공을 함유한 실리카이트 저유전막을 제조하였다.

<43> 비교예 1

<44> 상기 실시예 1의 방법으로 나노기공을 함유한 저유전막을 제조하되, 나노기공 형성용 템플레이트로 헵타키스{(2,3,6-트리아세틸)- β -사이클로텍스트린} (TABCD)를 사용하였다.

<45> 비교예 2

<46> 본 발명의 선행기술로서 한국특허공개 제2002-75720호에 예시되어 있는 저유전막으로서, 삼성종합기술원에서 제조한 폴리사이클릭실세스퀴옥산 전구체 (CSSQ)를 매트릭스로 사용하고, 나노기공 형성용 템플레이트로 헵타키스{(2,3,6-트리-*O*-메틸)- β -사이클로텍스트린} (tCD)를 사용하여 제조된 저유전 박막을 비교예 2로 하였다. 상기 비교예 2의 실험방법 및 물성은 상기 특허에 제시된 결과를 인용하였다.

<47> 또한 상기 실시예 1 및 비교예 1과 2에서 제조된 각각의 박막은 다음의 실험예의 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과는 다음 표 1 및 도 2와 도 3에 각각 나타내었다.

<48> 실험예: 박막의 물성 측정

<49> 박막의 굴절률 및 두께는 엘립소미터(ellipsometer, L166C, Gaertner Scientific Corp.)를 이용하여 632.8 nm 파장에서 측정하였다.

<50> 박막의 공극률은 다음 수학적 식 1로 표시되는 로렌츠-로렌츠 식(Lorentz-Lorentz equation)을 이용하여 계산하였다.

<51>

$$\text{【수학식 1】} \quad \frac{n_s-1}{n_s+2} = (1-p) \frac{n_r-1}{n_r+2}$$

<52> 상기 수학식 1에서, n_s 또는 n_r 은 각각 다공성 또는 비다공성 필름의 굴절률(refractive indices)을 나타내고, p 는 다공도(Porosity)를 나타낸다.

<53> 박막의 유전율 측정은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 전도도가 매우 높은 실리콘 웨이퍼($0.008 \Omega \cdot m$)를 하부전극으로 사용하고, 그 위에 초저유전 박막을, 그리고 그 위에 지름이 약 1 mm인 알루미늄 전극을 다시 진공 증착하여 상부전극을 제조하였다. 이렇게 준비된 시편은 HP 4194A 임피던스 분석기(impedence analyzer)를 이용하여 1 MHz에서 정전용량을 측정한 후, 이미 알고 있는 박막두께 및 전극면적을 고려하여 유전율을 계산하였다. 또한 이론적인 유전율은 다음 수학식 2로 표시되는 Maxwell-Garnett 식을 이용하여 계산하였다.

<54>

$$\text{【수학식 2】} \quad \frac{k_s-1}{k_s+2} = (1-p) \frac{k_r-1}{k_r+2}$$

<55> 상기 수학식 2에서, k_s 또는 k_r 은 각각 다공성 또는 비다공성 필름의 유전체 상수(dielectric constants)를 나타내고, p 는 다공도(Porosity)를 나타낸다.

<56>

【표 1】

구 분	메트릭스	템플레이트 (부피%)		굴절률 (R.I.)	공극률(%)	유전상수(<i>k</i>)		
						기대치	측정치	
실시예 1	MSSQ	TESCD	0	1.380	0.0	2.70	2.70	
			24	1.360	5.1	2.57	2.52	
			35	1.317	14.4	2.31	2.26	
			40	1.288	21.0	2.15	2.10	
			42	1.226	36.3	1.84	1.81	
			44	1.213	39.5	1.78	1.74	
			47	1.195	44.2	1.70	1.65	
			50	1.168	51.3	1.59	1.54	
			MSSQ 공중합체	TESCD	0	1.395	0.0	2.86
	12	1.380			3.7	2.75		
	24	1.354			8.9	2.58		
	35	1.334			13.2	2.45		
	47	1.238			35.4	1.92		
	비교예 1	MSSQ	TABCD	0	1.370	0.0	2.70	2.7
10				1.337	10.1	2.41	2.43	
20				1.290	20.2	2.16	2.19	
30				1.259	28.3	1.98	1.95	
40				1.205	41.3	1.73	1.71	
MSSQ 공중합체				TABCD	0	1.402	0	2.87
		10	1.362		9.1	2.60	2.62	
		20	1.310		20.7	2.29	2.31	
		30	1.284		26.3	2.14	2.17	
		40	1.230		39.2	1.87	1.89	
		50	1.180		50.2	1.64	1.66	
		60	1.150		59.2	1.52	1.55	
		비교예 2	CSSQ		tCD	0	1.433	0.0
10				1.398		9.4		2.38
20	1.367			16.0				
30	1.353			23.0			1.98	
50	1.315			29.7			1.90	

<57> 템플레이트로서 사용된 TABCD와 TESCD의 분자량이 각각 2017 g/mol 및 4740

g/mol이므로, 매트릭스 용액에 대하여 같은 부피비로 혼합할지라도 두 나노입자들의 분자량이 서로 다르기 때문에 같은 부피비에서의 나노입자의 개수 및 다공성 박막의 공극률에서 차이가 있을 수 있으며 TABCD 및 tCD의 분자량은 거의 유사하다. 이를 구체적으로 설명하면 매트릭스용액에 대해서 TESCD 용액을 53 : 47 부피%로 혼합하여 제조했을 때의 TESCD 개수는 매트릭스용액에 대해서 TABCD 용액을 80 : 20 부피%로 혼합했을 때의 TABCD 개수와 같다. 따라

서 동일한 나노입자 개수에서 비교했을 때, 본 발명에 따른 실시예 1은 공극률 및 유전특성이 비교예 1과 비교예 2 보다 매우 우수함을 알 수 있다.

<58> 또한, 상기 실시예 2의 방법에 의해 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린을 매트릭스로 사용하여 제조한 저유전막의 굴절률을 측정하여 다음 표 2에 나타내었다.

<59> 【표 2】

구분	매트릭스	HCl/TESCD의 몰비	H ₂ O/TESCD의 몰비	굴절률 (R.I.)
실시예 2	TESCD	0	0	1.423
	TESCD	0.02	44	1.412
	TESCD	0.18	44	1.359
	TESCD	0.71	44	1.323

【발명의 효과】

<60> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 유기 또는 무기 실리케이트 전구체 매트릭스와의 상용성이 우수한 신규의 기공형성용 템플레이트로서 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체의 나노입자를 그 특징으로 하며, 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체를 졸-겔 반응시켜 제조된 실리케이트 박막 또는 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체를 기공형성제로 사용하여 다른 유기 혹은 무기 실리케이트 전구체를 블랜드 및 열처리하여 제조된 실리케이트 박막은 공극률 및 유전율 특성이 매우 우수하고 생성된 기공의 크기가 매우 작기 때문에 구리배선용 층간 절연막으로서 유용하다.

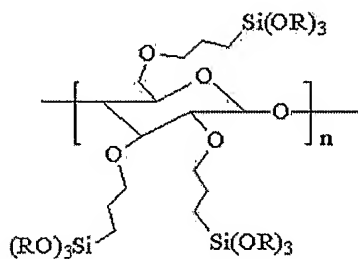
<61> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

다음 화학식 1로 표시되는 사이클로덱스트린 유도체의 나노입자인 것임을 특징으로 하는
기공형성용 템플레이트 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 서로 같거나 다른 것으로서 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고; n
은 6 ~ 12의 정수를 나타낸다.

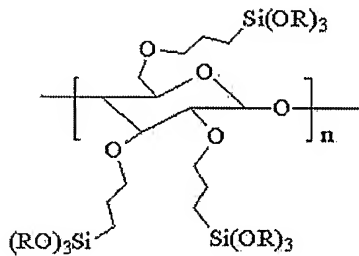
【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 유도체가 헥사키스{2,3,6-트리-O-(3-트리메톡시실릴프로필)- α -
사이클로덱스트린}, 헥사키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- α -사이클로덱스트린},
헵타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리메톡시실릴프로필)- β -사이클로덱스트린}, 헵타키스{2,3,6-트리
-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- β -사이클로덱스트린}, 옥타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리메톡시실
릴프로필)- γ -사이클로덱스트린}, 및 옥타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- γ -사
이클로덱스트린} 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 기공형성용 템플레이트.

【청구항 3】

다음 화학식 1로 표시되는 사이클로덱스트린 유도체를 졸-젤 반응하여 제조한 것임을 특징으로 하는 저유전 매트릭스 :

[화학식 1]

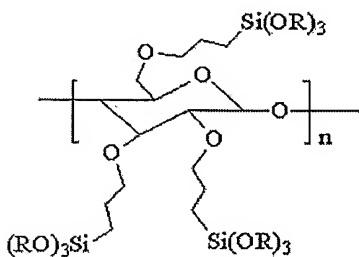


상기 화학식 1에서, R은 서로 같거나 다른 것으로서 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고; n은 6 ~ 12의 정수를 나타낸다.

【청구항 4】

다음 화학식 1로 표시되는 사이클로덱스트린 유도체를 졸-젤 반응하여 제조한 저유전 매트릭스를 박막화하여 제조한 것임을 특징으로 하는 저유전막 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 서로 같거나 다른 것으로서 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고; n은 6 ~ 12의 정수를 나타낸다.

【청구항 5】

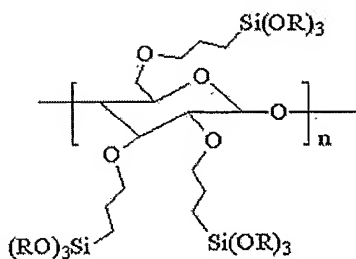
제 4 항에 있어서, 상기 저유전 매트릭스는 폴리메틸실세스퀴옥산 및 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체 중에서 선택된 실리케이트 전구체가 포함된 것임을 특징으로 하는 저유전막.

【청구항 6】

a) 유기 또는 무기 실리케이트 전구체와,

b) 다음 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체의 나노입자가 함유되어 얻어진 것임을 특징으로 하는 초저유전 절연성 조성물 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 서로 같거나 다른 것으로서 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내고; n은 6 ~ 12의 정수를 나타낸다.



【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

a) 유기 또는 무기 실리케이트 전구체와,

b) 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체의 나노입자가

각각 10 ~ 40 중량% 농도 범위에서 동일 농도로 용해되어 있는 두 용액을 10 ~ 50 : 10 ~ 50 부피%로 혼합하여 얻어진 것임을 특징으로 하는 초저유전 절연성 조성물.

【청구항 8】

제 6 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 유도체가 헥사키스{2,3,6-트리-O-(3-트리메톡시실릴프로필)- α -사이클로텍스트린}, 헥사키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- α -사이클로텍스트린}, 헵타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리메톡시실릴프로필)- β -사이클로텍스트린}, 헵타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- β -사이클로텍스트린}, 옥타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리메톡시실릴프로필)- γ -사이클로텍스트린}, 옥타키스{2,3,6-트리-O-(3-트리에톡시실릴프로필)- γ -사이클로텍스트린} 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 초저유전 절연성 조성물.

【청구항 9】

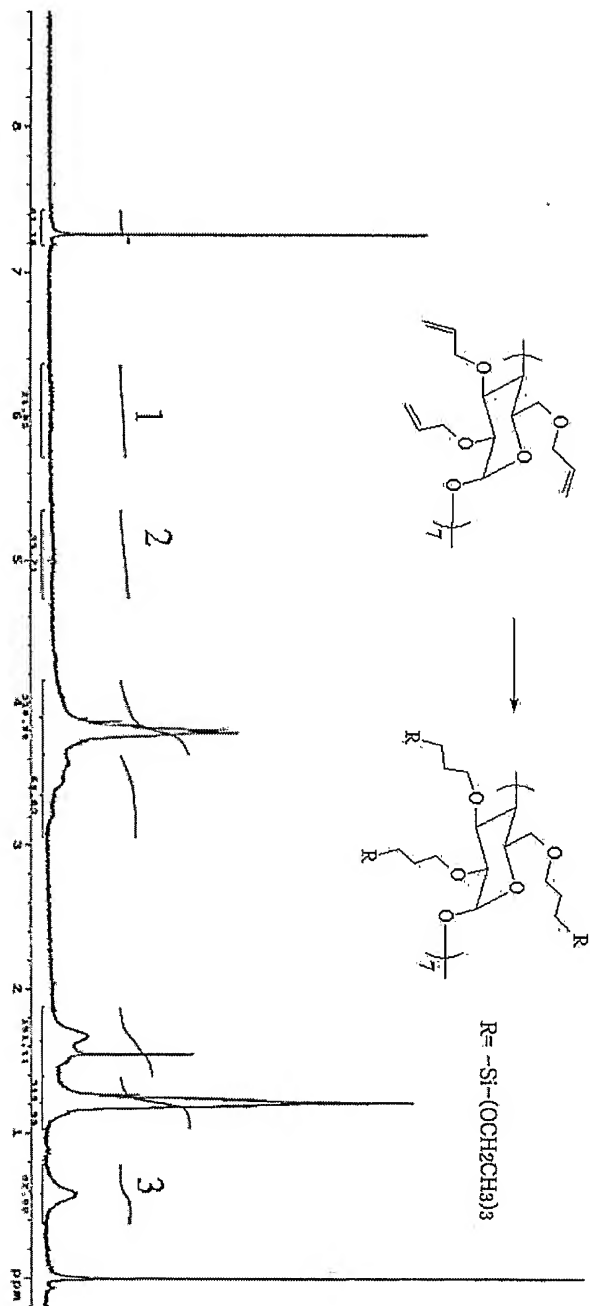
제 6 항에 있어서, 상기 유기 또는 무기 실리케이트 전구체가 폴리메틸실세스퀴옥산 또는 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체인 것을 특징으로 하는 초저유전 절연성 조성물.

【청구항 10】

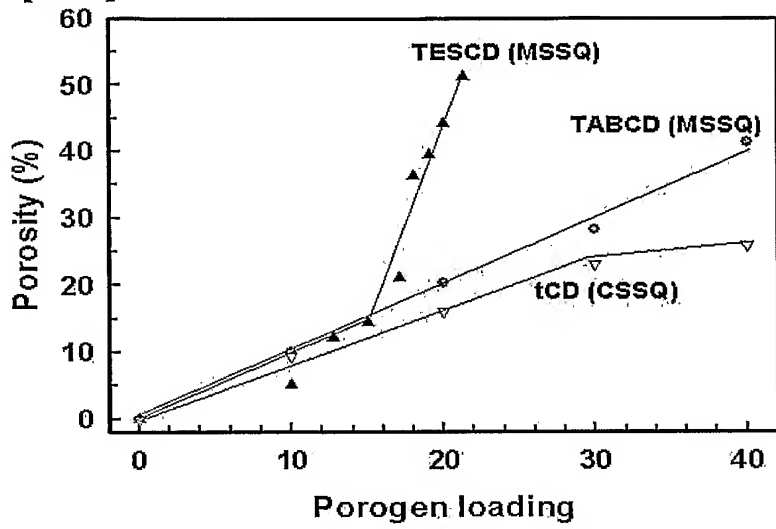
상기 청구항 6 내지 청구항 9 중에서 선택된 어느 한 항의 초저유전 절연성 조성물을 박막화하여 제조한 것으로, 매트릭스 용액에 대한 템플레이트 용액의 상대 부피비가 40 ~ 49%일 때 공극률이 21 ~ 51% 이고 유전율이 2.1 ~ 1.54 인 것임을 특징으로 하는 초저유전 절연막.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

